

Abstract of JP 48-095490 A

AB- <BASIC> JP 48095490 A

Monomer mixts. contg. methylmethacrylate are polysd. in the presence of crosslinked (by exposure to light or actinic rays) polymethylmethacrylate. In an example, 10 pts. product obtained by exposing polymethylmethacrylate contg. 1 mole % ethylene glycol dimethacrylate to gamma ray (2000 curie) for 10 hrs. at 25 degrees was swollen with 90 pts. methylmethacrylate, mixed with 0.05 wt.% (w.r.t. methylmethacrylate) alpha, alpha'-azobisisobutyronitrile, introduced to a cell of reinforced glass, kept for 12 hrs. at 60 degrees, and cured for 3 hrs. at 110 degrees to give an acrylic sheet (3 mm thickness) with heat deformation temp. 115 degrees (ASTM D-256).]



(2,000円)

特 許 願 (1)

昭和47年 3月22日

特許庁長官井土武久 殿

1. 発明の名称 カリロウ シ セイゾクホウ
改良されたアクリル樹脂の製造方法
2. 発明者 キコウ サカキ モリ カサ オカサ
京都府京都市左京区吉田神楽岡町3-16
カミ タ フタ
鎌 谷 勲 (ほか1名)
3. 特許出願人 オオサカ ササ トウシヤ
大阪府大阪市北区堂島浜通1丁目25番地ノ1
(003) アサヒ カ セイゴウ
旭化成工業株式会社
代表者 サキ ミヤ カガヤ
宮 崎 輝
〒104 東京都中央区銀座6丁目4番5号 土屋ビル5階
弁理士 阿 形 明
電 話 (571) 9920 番
4. 代理人

5. 添付書類の目録

明 細 書	1 通
図 面	1 通
願書副本	1 通
委任状	1 通
出願審査請求書	1 通



47 028045

明 細 書

1. 発明の名称

改良されたアクリル樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

粉末状のメチルメタアクリレートポリマーに、多官能性の二重結合型化合物または三重結合型化合物の存在下、放射線または光を照射させることによって得られるカ橋ポリマーの共存下において、メチルメタアクリレートを主成分とするモノマーを重合させることを特徴とする改良されたアクリル樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、粉末状のメチルメタアクリレートポリマーに、多官能性の二重結合型化合物または三重結合型化合物の存在下、放射線または光を照射させることによって得られるカ橋ポリマーの共存下において、メチルメタアクリレートを主成分とするモノマーを重合させることを特徴とする、耐熱性の改良されたアクリル樹脂の

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 48-95490

④3公開日 昭48.(1973)12. 7

②1特願昭 47-28049

②2出願日 昭47.(1972)3.22

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号

⑤2日本分類

7009 45	26B/62.2
7009 45	26C/62.1
6653 45	26A/103
6653 45	26A23
6653 45	26A22
7253 45	26C4
7253 45	136 421

製造方法に関するものである。

アクリル樹脂は、透明性、耐候性が極めて優れていることから、その成形物は光学部品、照明器具、屋外照明看板などに使用されている。しかしながら、このものは、同じく透明性の優れているポリカーボネート樹脂と比較すると、耐熱性、耐衝撃性の点で若干劣っている。

本発明によつて製造されたアクリル樹脂は、通常のアクリル樹脂および熱硬化性のアクリル樹脂と比較して、透明性以及耐候性の点で同様に良好であり、その上、耐熱性にまさり、しかも熱硬化性アクリル樹脂と異なりカ橋が部分的に行なわれているため、樹脂自体に熱可塑性があり、成形物の熱成形加工が可能であるというすぐれた特徴を有する。

従来、アクリル樹脂の耐熱性を改良するため、メチルメタアクリレートモノマーに、カ橋剤として多官能性モノマー、たとえば、エチレングリコールジメタアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、グリシジルメタクリレ

ートなどを添加し、カ橋重合させるといふ技術が知られている。しかしながら、このようにカ橋されたポリマーは、耐熱性は良好であるが、熱硬化性を示し、熱による成形加工が殆んど不可能である。

たとえば、メチルメタアクリレートモノマーに、エチレングリコールジメタアクリレートと、ラジカル重合触媒の α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリルとを添加し、これを、2枚の強化ガラス板と軟質塩化ビニル製チューブとを用いて組立てられたセル(cel)中で注型重合させた場合は、熱硬化性のシートが得られるが、このものは良好な耐熱性を示す反面、以後の工程における熱成形加工は困難であるという欠点を有する。

本発明者らは、このような技術上の困難性を克服するために、鋭意研究を重ねた結果、粒径20mm以下、好ましくは1.5mm以下のメチルメタアクリレートポリマーに、多官能性二重結合型化合物または三重結合型化合物の存在下、放射線

懸濁させ、重合して得られたアクリル樹脂よりも耐熱性が優れている。

この理由は、メチルメタアクリレートを、ポリマー状でカ橋した場合と、モノマー状でカ橋した場合とでカ橋構造に違いがあるためと考えられる。

粉末状メチルメタアクリレートポリマーにカ橋を形成させるためには、粒径20mm以下、好ましくは1.5mm以下の粉末状メチルメタアクリレートポリマーに、メチルメタアクリレートモノマーを1~10重量%含浸させたのち、これをアセチレン、プロピノー1、ブチノー1などの三重結合型化合物およびアレン、ブタジエンなどの多官能性二重結合型化合物などの気体の存在下において、放射線または光を照射する。このようにしてカ橋ポリマーが得られる。粉末状メチルメタアクリレートポリマーにメチルメタアクリレートモノマーを含浸させるためには、ポリマーにモノマー蒸気を吸着させる方法、モノマーをスプレーする方法、ポリマーに対して溶解

または光を照射させて得られるカ橋ポリマーを、メチルメタアクリレートを主成分とするモノマーに膨潤懸濁させたのち重合を行なうと、耐熱性が優れ、且つ熱成形加工が可能であるアクリル樹脂が得られるということを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

本発明は、メチルメタアクリレートをポリマー状でカ橋させてから、メチルメタアクリレートモノマーに膨潤懸濁させ、重合させることを特徴としている。たとえば、本発明の方法に従って、メチルメタアクリレートポリマーをエチレングリコールジメタアクリレートの存在下で γ 線を照射してカ橋ポリマーを、形成し、このポリマーをメチルメタアクリレートモノマーに膨潤懸濁させ、重合して得られた本発明のアクリル樹脂は、メチルメタアクリレートモノマーに、エチレングリコールジメタアクリレートを添加し、重合して得られた熱硬化性アクリル樹脂、および、この熱硬化性アクリル樹脂を微粉砕してメチルメタアクリレートモノマーに膨潤

性を示さない溶媒(ヘキサン、石油エーテルなど)でモノマーを稀釈し、この溶液にポリマーを浸漬させたのち溶媒だけを除去する方法などがある。またこの場合、メチルメタアクリレートモノマーの懸濁重合または塊状重合を不完全に行ない、ポリマー中にモノマーが残留した状態の粉末ポリマーを最初から製造することも可能である。メチルメタアクリレートポリマー中のメチルメタアクリレートモノマーの含有量は1~10重量%が好ましく、10重量%を越える場合は、メチルメタアクリレートポリマーを溶解させる傾向があり、粉末状を保持することが困難となる。カ橋度は、メチルメタアクリレートポリマー中のモノマーの含有量、放射線の線量率、光の波長分布および強度、放射線および光の照射温度、照射時間によって任意に制御することができる。

さらに、他のカ橋方法の例を示すと、粉末状メチルメタアクリレートポリマーに、プロピオール酸、プロパルギルメタアクリレート、ジブ

ロバールギルマレート、ジプロバールギルフタレート、ジプロバールギルイタコネート、ジプロバールギルテレフタレートなどの三重結合型化合物、またはエチレングリコールジメタアクリレート、ジエチレングリコールジメタアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、ポリエチレングリコールジメタアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタアクリレート、トリメチロールプロパン・トリメタアクリレート、ペンタエリスリトール・テトラメタアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパン・トリアクリレート、ペンタエリスリトール・テトラアクリレート、ジアリルマレート、ジアリルフタレート、ジアリルイタコネート、トリアリルジアヌレートなどの多官能性二重結合型化合物を含浸させたのち、好ましくは

く、20mm以下、好ましくは15mm以下である。2.0mmを超える場合は、カ橋を行なつた後、これをメチルメタアクリレートを主成分とするモノマーに膨潤させても、均一に分散させることが困難となり、このゲル液を、たとえば、強化ガラス板のセル中で塊状重合させた場合は、重合が不均一に進行し、重合収縮が不均一となる結果、表面に肌荒れを生じたシートが得られるにすぎない。

また、本発明に使用するカ橋ポリマーのカ橋度は、ゲル分率（全ポリマー重量に対するアセトン不溶部分の重量％）で表わして、15％以上、好ましくは20％以上である。15％以下の場合は、本発明のアクリル樹脂の耐熱性改良効果が小さく、また本発明の方法に従つて、メチルメタアクリレートを主成分とするモノマーに膨潤懸濁させる場合に、溶液粘度が上昇するため、添加量を増大させることができない。

本発明にいうメチルメタアクリレートを主成分とするモノマーとは、メチルメタアクリレー

酸素の存在しない条件下で、放射線または光を照射させる方法がある。粉末状メチルメタアクリレートポリマーに多官能性二重結合型化合物または三重結合型化合物を含浸させる方法としては、蒸気を吸着させる方法、液状でスプレーする方法、ポリマーに対して溶解性を示さない溶媒（ヘキサン、石油エーテルなど）で希釈し、この溶液にポリマーを浸漬させたのち溶媒を除去する方法などがある。この場合の含浸量は、メチルメタアクリレートポリマーに対して1～10モル％が好ましく、10モル％を超える時は、メチルメタアクリレートポリマーを溶解させる傾向があり、粉末状を保持することが困難となる。カ橋度は多官能性二重結合型化合物または三重結合型化合物の含浸量、放射線の線量率、光の波長分布および強度、放射線または光の照射温度、照射時間によつて任意に制御することができる。

カ橋させるべき粉末状メチルメタアクリレートポリマーの粒径は、可及的に小さいことが良

くと、このメチルメタアクリレートに共重合可能な他のビニルモノマー、たとえばメタアクリル酸のエチル、ノルマルプロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、イソブチル、ターシャリブチルなどのアルキルエステル、アクリル酸のメチル、エチル、ノルマルプロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、イソブチル、ターシャリブチルなどのアルキルエステル、メタアクリル酸、アクリル酸、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどとの混合モノマーである。この場合の共重合性ビニルモノマーの混合率は、通常0～20重量％である。

本発明は、粉末状のカ橋ポリマーを、メチルメタアクリレートを主成分とするモノマーに膨潤懸濁させ、ラジカル重合触媒の存在下、あるいは放射線または光の照射下で重合を行うことを特徴としている。カ橋ポリマーのメチルメタアクリレートを主成分とするモノマーに対する添加量は、メチルメタアクリレートを主成分と

するモノマー95～65部に対して5～35部の範囲で選定するのが好ましい。5部以下ではアクリル樹脂の耐熱性改良効果が殆んどなく、他方35部を越える場合は、ゲル膨潤が不完全となるのみならず、重合後の成形物の熱成形加工性が失われる。

粉末状のカ橋ポリマーを、メチルメタアクリレートを主成分とするモノマーに膨潤懸濁させた後の重合は、そのまゝラジカル重合触媒の存在下、あるいは放射線または光の照射下において、塊状重合させるのが好ましいが、懸濁重合も可能である。ラジカル重合触媒としては、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル、 α 、 α' -アゾビスイソバレロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどが使用され、重合温度は40～70℃が好ましい。

塊状重合は、2枚の強化ガラス板の間に、軟質塩化ビニル製のチューブを挿入して組立てられたセル(c e l l)の間で行なつて、いわゆ

るキャストシートを製造するのが好ましいが、もちろん、シート状以外の金型の中で重合を行なうこともできる。さらにまた、塊状重合で適当な形状(たとえばシート状)の重合体を作製した後、これを微粉碎して、押出成形機に通してペレット化することにより、射出成形、押出成形などの成形材料として使用することができる。

本発明に使用するメチルメタアクリレートを主成分とするモノマーには、共重合モノマーおよび重合触媒以外に他の添加剤、たとえば連鎖移動剤、紫外線防止剤、光拡散剤、染料、難燃剤、滑剤、離型剤などを添加することができる。

次に本発明を実施例によつてさらに詳細に説明する。

実施例 1

市販の粒径約03mmの粉末状メチルメタアクリレートポリマー(旭化成工業KK製、商品名:デルパウダー80N)を、エチレングリコールジメ

タアクリレートの石油エーテル溶液に浸漬し、ポリマー中にエチレングリコールジメタアクリレートが、1モル%含まれるようにした後、石油エーテルを蒸発除去させる。エチレングリコールジメタアクリレートを含有した粉末状メチルメタアクリレートポリマーを密閉ガラス容器に入れ、空気を除去して窒素置換を行う。この状態でコバルト60の γ 線(2000キュリー)を25℃で10時間照射する。

照射後の粉末状ポリマーは、アセトンに殆んど不溶であり、ゲル分率(全ポリマー重量に対するアセトン不溶部分の重量%)は88%を示した。

生成した粉末状カ橋ポリマー10重量部を、メチルメタアクリレートモノマー90重量部に添加し、かきまぜながら膨潤塊濁せしめる。メチルメタアクリレートモノマーに対して、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリルを0.05%添加し、このカ橋ポリマーを含むモノマー液を、強化ガラス板のセルに注入する。セルを水槽に入れて、

温度60℃で12時間加熱重合させる。重合終了後、セルを温度110℃の熱風循環式乾燥機に入れて、3時間キュアリングを行なう。冷却後、強化ガラス板を取り去ると、表面の均一なアクリル樹脂シート(厚さ3mm)が得られる。このシートの熱変形温度(ASTM-D-256)を測定し、その折曲げ加工性を試験した。

比較例 1

実施例1の方法において、粉末カ橋ポリマーを全く添加しないで、メチルメタアクリレートモノマーに対して α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル0.05%を添加し、強化ガラス板のセル中で重合させてアクリル樹脂シートを作製した。

比較例 2

メチルメタアクリレートモノマーに、エチレングリコールジメタアクリレート1モル%と、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル0.05%とを添加し、強化ガラス板のセル中で重合させアクリル樹脂シートを作製した。

比較例 3

比較例2で作製したアクリル樹脂を微粉砕し、篩分して粒径1.0mm以下のものを集め、この粉末カ橋ポリマーを、実施例1と全く同じ重量比でメチルメタアクリレートモノマーに膨潤懸濁させ、以下、実施例1と全く同じ方法で、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリルを添加し、強化ガラス板のセル中で重合させアクリル樹脂シートを作製した。

以上に示した実施例1、比較例1～3において得られたアクリル樹脂シートの熱変形温度および折曲げ加工性を試験した結果を第1表にまとめて示す。

第1表

	粉末カ橋ポリマーの添加量(%)	熱変形温度(℃)	折曲げ*加工性
実施例1	10	115	良好
比較例1	0	98	良好
比較例2	(100)	105	折曲げ不可
比較例3	10	109	良好

メチルメタアクリレートポリマー中にメチルメタアクリレートモノマーが約5重量%含まれるようにした後、石油エーテルを蒸発除去させる。メチルメタアクリレートモノマーを含有する粉末状メチルメタアクリレートポリマーを、密閉容器に入れ、空気を除去してブタジエンガスと置換する。この状態でコバルト60の γ 線を25℃で12時間照射する。照射後の粉末状ポリマーは、アセトンに対し部分的に不溶となり、ゲル分率43%を示した。

次にこの粉末状カ橋ポリマー15重量部を、メチルメタアクリレートモノマー85重量部に、かきまぜながら膨潤懸濁せしめ、実施例1と同様に、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリルを添加した後、強化ガラス板のセルに注入して塊状重合を行ない、表面の均一なアクリル樹脂シートを得た。このシートの熱変形温度を測定し、折曲げ加工性を試験した。

比較例4

実施例2において、メチルメタアクリレート、

* 表面温度150℃のパイプヒータの上にアクリル樹脂シートを乗せ、直角に折り曲げた場合のシートの表面状態の良・不良を判定した(以下同じ)。

実施例2

メチルメタアクリレート100部に、 n -ブチルメルカプタン0.5部と、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル0.15部とを加え、この混合液を、強化ガラス板のセルに注入し、温度50℃の水槽中で12時間加熱重合させる。重合終了後、セルを温度110℃の熱風循環式乾燥機に入れて、3時間キュアリングを行なう。冷却後、強化ガラス板を取り去り、得られたシートを粉砕し、篩分して粒径1.5mm以下の粉末を集める。

次に、この粒径1.5mm以下の粉末状メチルメタアクリレートポリマーを、メチルメタアクリレートモノマーの石油エーテル溶液に浸漬させ、

n -ブチルメルカプタン、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリルの混合液を、強化ガラス板のセル中で重合させた後、得られたシートを粉砕して篩分する際、粒径22～30mmの粒子を集めた。

次に、この粒径22～30mmのメチルメタアクリレートポリマーに、実施例2と全く同じ方法で、メチルメタアクリレートモノマーを含浸させ、次いで密閉容器中でブタジエンガスの存在下に、 γ 線を照射する(ゲル分率40%)。

次いで、このカ橋ポリマーを実施例2と全く同じ重量比で、メチルメタアクリレートモノマーに膨潤懸濁させ、以下、実施例2と全く同じ方法で、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリルを添加し、強化ガラス板のセル中で重合させ、アクリル樹脂シートを得た。このものは表面に肌荒れを生じていた。

実施例2および比較例4において得られたアクリル樹脂シートの熱変形温度および折曲げ加

工性の試験結果を第2表にまとめて示す。

第2表

	表面状態	熱変形温度(℃)	折曲げ加工性
実施例2	均一	117	良好
比較例4	肌荒れ	116	ひび割れ発生

実施例3

実施例1の粉末状メチルメタアクリレートポリマーのカ橋方法において、粉末状メチルメタアクリレートポリマーを、エチレングリコールジメタアクリレートの石油エーテル溶液に浸漬する代わりに、プロパルギルメタアクリレートの石油エーテル溶液に浸漬し、ポリマー中にプロパルギルメタアクリレートが5モル%含まれるようにした後、石油エーテルを蒸発除去させる。プロパルギルメタアクリレートを含有した粉末状メチルメタアクリレートポリマーを密閉ガラス容器に入れ、窒素置換を行ってから実施例1

じ重量比でメチルメタアクリレートに膨潤懸濁させ、以下、実施例3と全く同じ方法で、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリルを添加し、強化ガラス板のセル中で重合させ、アクリル樹脂シートを作製した。

実施例3および比較例5～6において得られたアクリル樹脂シートの熱変形温度および折曲げ加工性を試験した結果を第3表にまとめて示す。なお、比較例1の結果も同時に示した。

第3表

	粉末カ橋ポリマーの添加量(%)	熱変形温度(℃)	折曲げ加工性
実施例3	15	117	良好
比較例1	0	98	良好
比較例5	(100)	105	折曲げ不可
比較例6	15	112	良好

と同様にr線を25℃で10時間照射する。照射後のポリマーは30%のゲル分率を示した。

次に、粉末状カ橋ポリマー15重量部を、メチルメタアクリレートモノマー85重量部にかきまぜながら膨潤懸濁せしめ、実施例1と同様に、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリルを添加した後、強化ガラス板のセルに注入して塊状重合を行ない、アクリル樹脂シートを作製した。このシートの熱変形温度を測定し、折曲げ加工性を試験した。

比較例5

メチルメタアクリレートモノマーに、プロパルギルメタアクリレート5モル%と、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル0.05%とを添加し、強化ガラス板のセル中で重合させ、熱硬化性のアクリル樹脂シートを作製した。

比較例6

比較例5で作成したアクリル樹脂シートを微粉砕し、篩分して粒径10 μ m以下のものを集め、この粉末状カ橋ポリマーを、実施例3と全く同

実施例4

実施例1の粉末状メチルメタアクリレートポリマーのカ橋方法において、粉末状メチルメタアクリレートポリマーをエチレングリコールジメタアクリレートの石油エーテル溶液に浸漬する代わりに、ジプロパルギルイタコネートのジエチルエーテル溶液に浸漬し、ポリマー中にジプロパルギルイタコネートが5モル%含まれるようにした後、ジエチルエーテルを蒸発除去せしめる。ジプロパルギルイタコネートを含有した粉末状メチルメタアクリレートポリマーを、石英ガラス製密閉容器に入れ、窒素置換を行なったのち、光化学反応装置(英光社製、型式PIH-100)の高圧水銀灯で3時間照射した。照射後のポリマーは26%のゲル分率を示した。

次にこの粉末状カ橋ポリマー15重量部を、メチルメタアクリレートとメチルアクリレートとの9:1(重量比)混合モノマー85重量部に、かきまぜながら膨潤懸濁させ、実施例1と同様に、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリルを添加した後、

強化ガラス板のセルに注入して塊状重合を行ない、アクリル樹脂シートを作製して熱変形温度を測定し、折り曲げ加工性を試験した。

比較例 7

実施例 5 の方法において、粉末状カ橋ポリマーを全く添加しないで、メチルメタアクリレートとメチルアクリレートとの 9 : 1 (重量比) 混合モノマーに対して、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル 0.05% を添加し、強化ガラス板のセル中で重合させ、アクリル樹脂シートを作製した。

実施例 4 および比較例 7 において得られたアクリル樹脂シートの熱変形温度の測定結果を第 4 表に示す。

第 4 表

	粉末状カ橋 ポリマーの添 加量 (%)	熱変形温度 ($^{\circ}$ C)
実施例 4	15	114
比較例 7	0	95

メタアクリレートモノマー 90 重量部に、かきまぜながら膨潤懸濁させ、実施例 1 と同様、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリルを添加した後、強化ガラス板のセルに注入し、塊状重合を行なって、アクリル樹脂シートを作製した。このシートの熱変形温度を測定した。その結果を第 6 表に示す。なお、この表には、比較例として、実施例 5 の方法において、粉末状カ橋ポリマーを全く添加しない場合 (比較例 1 に相当する) のデータも示した。

第 6 表

	粉末カ橋ポリマー の添加量 (%)	熱変形温度 ($^{\circ}$ C)
実施例 5	10	116
比較例 1	0	98

特開 昭48-95490 (7)

実施例 5

メチルメタアクリレート 200g に、n-ドデシルメルカプタン 1g、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル 0.6g を溶解させ、これを 1ℓ のオートクレーブ中の水性媒体 (水 500g、メタクリル酸ナトリウム 3g、リン酸 2 水素ナトリウム 3g) に懸濁させ、温度 80 $^{\circ}$ C で重合を開始した。内部温度の急上昇が見られる時点で冷却を開始し、重合を終了する。得られた懸濁粒子を、ろ過、洗浄し、80 $^{\circ}$ C で 48 時間乾燥する。このようにして得られた粉末状メチルメタアクリレートポリマー中に含まれるメチルメタアクリレートモノマーを、ガスクロマトグラフィーで定量した所、約 5% であった。

次に、このメチルメタアクリレートモノマーを含有する粉末状メチルメタアクリレートポリマーを、密閉容器に入れ、アセチレンガスと置換した後、 γ 線を 25 $^{\circ}$ C で 10 時間照射する。照射後のポリマーは、39% のゲル分率を示した。

この粉末状カ橋ポリマー 10 重量部を、メチル

6. 前記以外の発明者

神奈川 県 横浜市 金沢区 谷津町 1 5 1-3

石 上 雅 己

特許出願人

旭化成工業株式会社

代理人

阿 形 明